

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04318552  
PUBLICATION DATE : 10-11-92

APPLICATION DATE : 17-04-91  
APPLICATION NUMBER : 03112349

APPLICANT : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD;

INVENTOR : TSUBAKII YASUO;

INT.CL. : G03F 7/07 G03F 7/11

TITLE : SILVER HALIDE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

**ABSTRACT :** PURPOSE: To obtain the planographic printing plate which is improved in visibility by an increased difference in the reflection optical density between image parts and non-image parts and has a high sensitivity and good image reproducibility by incorporating specific dyes or pigments into an under coat layer.

CONSTITUTION: Only the reflection optical density of the image parts can be lowered without changing the reflection optical density of the non-image parts if the under coat layer is provided under a photosensitive silver halide emulsion layer and the white pigment and the dyes or pigments having absorption in the photosensitive wavelength region of the photosensitive silver halide emulsion are added thereto. Namely, the range of the reflection optical density is so adjusted that the reflection optical density of the under coat layer has  $\geq 0.5$  and  $\geq 1.0$  and the difference in the reflection optical density between the image parts and the non-image parts is  $\geq 0.5$  by adding such white pigments, such as, for example, titanium oxide and carbon black and adding the dyes or pigments having the absorption in the photosensitive wavelength region of the photosensitive silver halide emulsion into the under coat layer by which the visibility is improved.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-318552

(43) 公開日 平成4年(1992)11月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/07		7124-2H		
7/11	5 0 3	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-112349

(22) 出願日 平成3年(1991)4月17日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 花田 秀美

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 椿井 靖雄

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀平版印刷版

(57) 【要約】

【目的】 下引き層に白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を有し、視認性の改良された、感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する平版印刷版を提供する。

【構成】 下引き層に白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を有し、下引き層の反射光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の反射光学濃度の差が0.5以上である感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する平版印刷版。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真材料を、像に従って露光し、現像（拡散転写現像を含まない）した後、ハロゲン化銀溶剤と、銀イオンと反応してハロゲン化銀溶剤により形成される可溶性銀錯体より安定で、かつ溶解度の低い化合物を形成し得る有機化合物で処理することにより作られることを特徴とする平版印刷版において、下引き層に白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を有する平版印刷版。

【請求項2】 下引き層の反射光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の反射光学濃度の差が0.5以上である請求項1記載の平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平版印刷版に関するもので、さらに詳しくは写真方法により形成された画像銀部または画像ハロゲン化銀部をインキ受容性として用いる平版印刷版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 平版印刷版は油脂性のインキを受容する親油性の画線部分とインキを受け付けられない撥油性の非画線部からなり、一般に非画線部は水を受け付ける親水性部分から構成される。従って、通常の平版印刷はインキと水の両方を版面に供給し、画線部は青色性のインキを、非画線部は水を選択的に受け入れ、画線上のインキを、例えば紙などの基質に転写させることによってなされている。従って、良い印刷物を得るためには、画線部と非画線部の表面の親油性と親水性の差が十分に大きくて、インキと水を版面に供給したときに画線部は十分量のインキを全く受け入れないことが必要である。また、平版印刷版に求められる機能として、画像の再現性が重要な因子である。また、それらの性質が製版処理後の長い期間にわたって安定していることは商業的な意味からも重要である。

【0003】 高い感度を有し、かつスペクトル増感できる感光性ハロゲン化銀乳剤からなる写真材料は印刷版の自動製造に好適で、すでにいくつかの形で知られている。

1) タンニング現像を利用する方法（米国特許第3146104号）

2) 銀拡散転写法を応用する法（米国特許第372159号、米国特許第3490905号、特公昭48-3

0562号公報）

3) エッチングブリーチを応用し、銀像部を漂白液で処理し同時にゼラチンを破壊して親油性表面を露出させる法（米国特許第3385701号、米国特許第3814603号、特公昭44-27242号公報）

4) 現像した親水性のゼラチン-ハロゲン化銀乳剤層の未現像のハロゲン化銀像部を選択的に親油性インキ受容化する法（米国特許第3454398号、米国特許第3764323号、米国特許第3099209号、特公昭57-3939号公報、特公昭61-23545号公報）等が、感光性ハロゲン化銀乳剤を応用した平版印刷版の代表的な方法である。

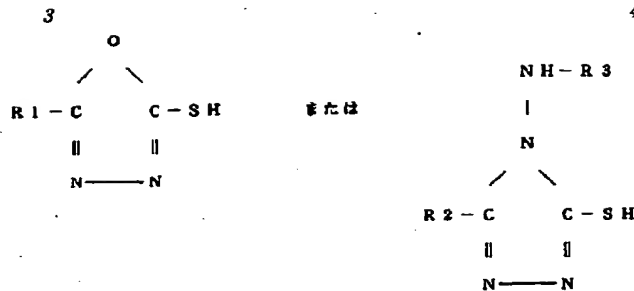
【0004】 上記（1）の方法は、印刷版表面の硬化したゼラチン層をインキ受容部とするのに対して、

（2）、（4）の方法は、一般に平版印刷版の表面で銀もしくはハロゲン化銀（それらは、多くの場合、例えば特公昭48-29723号公報、特開昭47-26201号公報のメルカプト化合物での処理のごとき、何らかの処理によって親油性、インキ受容性が強化されたり、もしくはインキ受容性に交換されたりする）をインキ受容部とするものである。

【0005】 また、（4）の分類に属する特公昭57-3939号公報、特公昭61-23545号公報に記載されている方法、たとえば、ハロゲン化銀溶剤を臭化カリウムを0.01モル/1～2モル/1、またはヨウ化カリウムを0.01モル/1～1モル/1とし、さらに銀イオンと反応して難溶性化合物を形成する有機化合物として、化1の一般式で示される有機化合物を大体0.01～10g/1の範囲で単独、あるいは2種以上併用する定着組成液を使用して製造した平版印刷版は、良好なインキ受容性、耐刷力を与えることができる。しかし、感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する材料を像に従って露光し、通常の写真現像処理を施した後、現像によって還元されなかった部分、すなわち、残存するハロゲン化銀像部分を、銀イオンと反応して難溶性化合物を形成する有機化合物ならびにハロゲン化銀の溶剤を含有する定着組成液を接触させて平版印刷版を得るわけであるが、この方法では画像部と非画像部との反射光学濃度の差が小さく、いわゆるコントラストの低い画像が与えられる。

【0006】

【化1】



(式中R1、R3は水素、アルキル基、アリール基、アラールキル基を示す。R2は水素、アシル、アリールスルホニル基を示す。)

【0007】この点の問題としては、平版印刷版としての機能は十分に与えられているものの、平版印刷版上の画像は、コントラストの低い画像、すなわち視認性の低い画像であり、利用者にとっては印刷前に画像を確認することが困難で、最適な露光時間や処理時間を設定することがむずかしくなる。また露光時または処理時のミス、あるいは機材の不調に起因する不良な印刷版を印刷開始までに察知することがむずかしくなり、印刷開始後に刷り上がった印刷物を見ることによって、はじめて印刷版の不良が感知されることになり、利用者にかんがりの負担を強いることになるばかりではなく、再度製版・印刷をすることによるコストアップや時間の浪費につながることになる。このため、不良な印刷版が印刷開始までに察知できることは重要な因子である。

【0008】また、もう一つの問題としては、平版印刷版にコントラストの高い画像、すなわち視認性の高い画像が与えられないと、利用者は平版印刷版に対する印刷の可能性の可否を判断することがおびただしく困難になり、利用者の不信感を増大し、そのため平版印刷版としての商品価値が低下する欠点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる上記の欠点を有しない印刷版を提供することにある。すなわち、感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する材料を像に従って露光し、通常の写真現像処理を施した後、現像によって還元されなかった部分、すなわち、残存するハロゲン化銀像部分を、銀イオンと反応して難溶性化合物を形成する有機化合物ならびにハロゲン化銀の溶剤を含有する定着組成液を接触させて平版印刷版を得る方法において、画像部と非画像部の反射光学濃度の差を大きくすることで視認性を向上し、高感度で、かつ画像再現性の良い平版印刷版を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加すると、非画

像部の反射光学濃度を变化させずに画像部の反射光学濃度のみを低くすることができ、相対的に画像部と非画像部の反射光学濃度の差を大きくできることに着目し、前記の平版印刷版に求められる機能を損なうことなく、上記の目的を達成するに至った。すなわち、感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、例えば酸化チタンおよびカーボンブラックのような、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加し、下引き層の反射光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の反射光学濃度の差が0.5以上であるように反射光学濃度の範囲を調整することにより視認性が向上する。その利点等は、以下の記述によって示されるであろう。

【0011】感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加する意義は、次の通りである。すなわち、画像部と非画像部の相対的な反射光学濃度の差を大きくするためには、画像部の反射光学濃度を低くすることがもっとも簡易かつ効果的である。そのため、感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、白色顔料のみを添加し、画像部の反射光学濃度を低くした平版印刷版がもっとも視認性が良かったが、細線や網点の再現性が著しく悪化する。

【0012】これは、次のように考えられる。すなわち、感光面から侵入した光が、感光性ハロゲン化銀乳剤層の下まで届いたとき、その界面と接触する次の層の界面との屈折率の差より、光が反射し再び感光性ハロゲン化銀乳剤層に戻る現象、いわゆるハレーションを起こす。上記の層構成の平版印刷版の場合、下引き層に単に白色顔料を、画像部の反射光学濃度をある程度低くするように添加した場合では、この現象が顕著に現れるため、細線や網点の再現性が著しく悪化すると考えられる。ゆえに、ハレーションを起こさないように画像部の反射光学濃度を低くすることが重要である。しかし、単に白色顔料の添加量を減少した場合には、ハレーション防止と、画像部の反射光学濃度を低くすることの2点を

同時にコントロールすることはおびたしく困難であった。一方、感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料のみを添加する場合においては、ハレーションの防止効果があるものの、画像部の反射光学濃度を調整することがおびたしく困難で、視認性の改良は達成できなかった。

【0013】そこで、本発明者らは、例えば米国特許第4144064号、特開昭59-19942号公報、特開昭63-259666号公報などに記載され、公知である白色顔料と光吸収剤の併用によるハレーション防止の方法が、本発明に有効であることを見いだした。すなわち、感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、白色顔料ならびに感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を併用して添加した場合、画像部の反射光学濃度を低くしつつ、ハレーションを容易に防止できる。ゆえに、本発明では白色顔料と感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を対で使用する必要がある。

【0014】本発明は、感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加し、非画像部の反射光学濃度を変化させずに画像部の反射光学濃度のみを低くすることで、相対的に画像部と非画像部の反射光学濃度の差を大きくすることにより、視認性を向上することにある。ゆえに本発明は、少なくとも感光性ハロゲン化銀乳剤層の下層に、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加する必要があるが、それ以外の層構成、各層の成分、および基材の種類にはとらわれない。

【0015】たとえば、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加した下引き層の下層に、さらに基材との接着性や写真性の改良を目的とした層を1層以上設けてもよいし、感光性ハロゲン化銀乳剤層の上層に、写真性および印刷性の改良を目的とした層を1層以上設けてもよい。

【0016】感光性ハロゲン化銀乳剤層およびその下引き層、そのほかの層には硬膜剤、塗布性を改良するための界面活性剤および接着剤、安定剤、色素あるいは顔料、あるいはマット性を付与するためのマット剤、静電気防止剤、現像主薬および現像助剤などを添加することができる。

【0017】また基材の代表的な例として、RCペーパー、アルミニウム箔、トリアセートフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等があげられる。これらは、2層以上の積層構造でもよいし、また複合材料でもよい。また、感光性ハロゲン化銀

乳剤の塗布面のもう一方の面に、プロセッサ搬送性あるいは写真性の改良、あるいは静電気防止を目的とする1層以上の裏塗り層を設けることもできる。

【0018】本発明に使用し得る白色顔料は、有機顔料・無機顔料を問わない。例えば、酸化チタン、酸化けい素、ホワイトカーボン、リトボン、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、けい酸カルシウム、けい酸アルミニウム、炭酸カルシウム、(かき殻、白亜、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、石粉、寒水クレーなど)、カオリンクレー、天然けい酸、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどが使用できる。

【0019】本発明に使用し得る感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料は、有機化合物・無機化合物または顔料・色素の別を問わない。たとえば、カーボンブラック、黒色調の有機色素または顔料などが使用できる。さらに、たとえば感光性ハロゲン化銀乳剤が緑感性であれば、緑色光を吸収するマゼンタ系の色素および顔料も使用できる。

【0020】本発明は、感光性ハロゲン化銀乳剤層の下に下引き層を設け、その中に、白色顔料および感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料を添加し、下引き層の反射光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の反射光学濃度の差が0.5以上とすることにより視認性を向上し、かつハレーションなどの影響がない平版印刷版を製造することにある。下引き層の反射光学濃度はできるだけ低い方が望ましいが、一方画像の再現性からは下引き層の反射光学濃度ができるだけ高い方が望ましいことは前述した。種々の試験の結果、下引き層の反射光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の反射光学濃度の差が0.5以上とすることにより充分実用に耐える平版印刷版を製造できた。

【0021】

【実施例】以下実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらによって限定されることはない。

【0022】実施例1

ゼラチン接着性改良処理したPETフィルム上に以下に示される条件で重層塗布し、乾燥後50℃で2日間加温した。これを試料Aとする。

感光性ハロゲン化銀乳剤層

ハロゲン化銀組成：クロロプロマイド（臭化銀23%）

感光性ハロゲン化銀は緑感性である。

硬膜剤：ホルマリンとジメチロール尿素

硝酸銀で表したハロゲン化銀被覆率：1.7g/平方メートル

ゼラチン被覆率：1.0g/平方メートル

下引き層

硬膜剤：ホルマリンとジメチロール尿素

ゼラチン被覆率：3.5g/平方メートル

白色顔料：酸化チタン

白色顔料の量；1.9g/平方メートル

黒色顔料；大日本インキ化学工業（株）製 Disperse Black

黒色顔料の量；表1に示す様に添加した

【0023】

【表1】

試料 番号	黒色顔料の量 g/平方メートル
1	0
2	0.04
3	0.1
4	0.2
5	0.4
6	0.8
7	1.2
8	1.6

【0024】かくして得られた写真感光性材料をポジ原稿を用いて密着焼き付けし、D-72現像液を用いて20℃で30秒間現像した。つづいて水洗した後、下記に示す組成を有する変換液で印刷版を得た。

水；600ml

チオシアン酸カリウム；20g

クエン酸；10g

クエン酸ナトリウム；35g

2-メルカプト-5-プロピル-1, 3, 5-オキサジ

アゾール；1.0g

イソプロピルアルコール；200ml

水を加えて；1l

【0025】これをマクベス社製TR-927反射型光学濃度計で画像部と非画像部の反射光学濃度を測定し、あわせて目視で視認性を確認した表2を示す。

【0026】さらに表1で示された下塗り層のみをゼラ\*

\*チン接着性改良処理したPETフィルム上に塗布し、乾燥後50℃で2日間加熱したものを用いて試料Bとし、マクベス社製TR-927反射型光学濃度計で塗布面の反射光学濃度を測定した結果を表2に示し、これより下塗り層の最適反射光学濃度範囲を決定した。

【0027】また試料Aを、ポジとネガの細線が5μm～50μmまで5μm刻みで描かれている細線チャートをプロセスカメラで露光秒数を変化させて焼き付け、現像・感脂化変換処理した。こうして得られた印刷版を実際に印刷した。印刷機；リョービ（株）社製2800CD、インキ；大日本インキ化学工業（株）社製ニューチャンピオン墨R、湿し水；三菱製紙（株）社製SLM-OD30の31倍水溶液の条件で印刷し、100枚目をサンプリングした。得られた印刷物の細線を観察し、再現された線幅がもっとも細いポジ細線とネガ細線の各々を露光秒数に対してプロットすると、ふたつのグラフが交差する点を見いだすことができ、この交差したときの線幅をバランス線幅と定義する。

【0028】このバランス線幅を表2に示す。バランス線幅は、下塗り層の反射光学濃度が低いときはかなり太い。これは一般には、面質の再現性の低下を示している。すなわち、下塗り層でハレーションが発生するため、細線が再現されづらくなるためである。下塗り層の反射光学濃度を高くするに従いバランス線幅は細くなるが、下塗り層の反射光学濃度が0.7以上で15μmと一定になる。

【0029】表2より、下塗り層の反射光学濃度は、0.7以上が望ましい。しかし、0.5以上でも実用上差し支えないと思われる。ゆえに前述の実施例と考え併せて、下塗り層の光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の光学濃度の差が0.5以上である場合に前述の目的は達成される。

【0030】

【表2】

試料 番号	画像部の 光学濃度	非画像部の 光学濃度	濃度差	視認性	バラン ス線幅	下塗り層 光学濃度	備考
1	0.56	1.46	0.90	○	55	0.24	比較試料
2	0.72	1.49	0.77	○	36	0.61	本発明
3	0.86	1.50	0.63	○	27	0.70	本発明
4	0.97	1.52	0.54	○	27	0.93	本発明
5	1.07	1.52	0.45	×	27	1.18	比較試料
6	1.14	1.53	0.38	×	27	1.31	比較試料
7	1.17	1.53	0.36	×	27	1.45	比較試料
8	1.19	1.52	0.32	×	27	1.49	比較試料

注：バランス線幅の単位はμm。

【0031】また、感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長 50 領域に吸収を有する色素として、緑色光を吸収するレマ

ソールブリリアントレッド、シリウススブラレッド、カルボランクリムソンB5、ソーラールビンエクストラ、ソーラーバイオレットBLを、また感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する顔料として、緑色光を吸収する大日本インキ化学工業（株）製 Disperse Redを使用して、上記と同様の試験を実施したところ、すべて上記と同様の結果を得た。ゆえに、黒色顔料ばかりではなく、感光性ハロゲン化銀乳剤の感光波長領域に吸収を有する色素または顔料もこの発明に有効である。

## 【0032】

【発明の効果】以上の実施例により、本発明の効果が実証された。特に視認性については、表2のごとく、下引き層の反射光学濃度が0.5以上1.0以下であり、かつ画像部と非画像部の反射光学濃度の差が0.5以上とすることによりおびただしく向上させることができ、しかも、ハレーションなどの影響がない平版印刷版を製造できた。